

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-335227

(43)Date of publication of application : 22.12.1995

(51)Int.Cl.

H01M 6/06

(21)Application number : 06-127749

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 09.06.1994

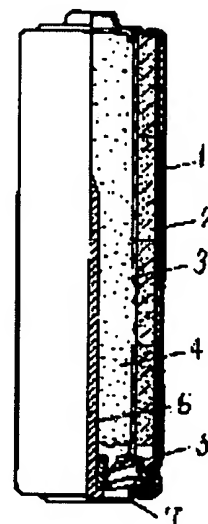
(72)Inventor : MOTOTANI YUJI
TANAKA HITOSHI
KOJIMA ARIMICHI
ASAOKA JUNICHI

(54) ALKALINE BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve for the deterioration of discharging property after preserving battery, and materialize stable shelf life and discharging property by restricting the concentration of potassium hydroxide aqueous solution being the alkaline electrolyte in a battery after constitution of a battery.

CONSTITUTION: A positive electrode coupling agent 2 consisting of manganese dioxide and a graphite material is put in a metallic case 1, and a separator 3 is inserted, and then a gel-shaped negative electrode 4 is injected into the separator 3. Next, a negative electrode collector 6 united with a resin plug 5 and a bottom plate 7 is plugged into a gel-shaped negative electrode to form an element battery. In this case, using potassium hydroxide aqueous solution where lead oxide is added to an electrolyte, the concentration of the potassium hydroxide electrolyte in the battery after constitution of the battery is changed to 32.0, 34.0, 36.0, 38.0, 40.0, 42.0, and 44.0wt%. Hereby, stable shelf life and discharging property can be materialized by reducing the deterioration of the shelf like of the battery.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.02.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 19.06.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-335227

(43) 公開日 平成7年(1995)12月22日

(51) Int.Cl.⁰

H 0 1 M 6/06

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平6-127749

(22) 出願日

平成6年(1994)6月9日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 元谷 祐司

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 田中 仁

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 小島 有理

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小銀治 明 (外2名)

最終頁に続く

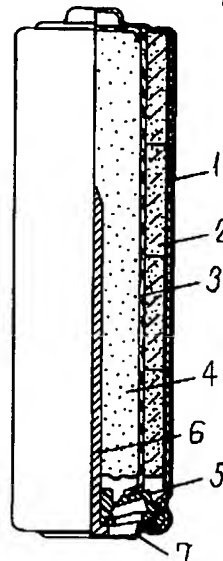
(54) 【発明の名称】 アルカリ電池

(57) 【要約】

【目的】 アルカリ電解液を用いるアルカリ電池において、電池を構成した後の電池中の電解液のアルカリ濃度を規制することによって、電池の保存特性の劣化を改良し、安定した保存特性と放電特性を有するアルカリ電池を提供するものである。

【構成】 無汞化亜鉛を活性物質とする負極4と、二酸化マンガンを活性物質とする正極と、水酸化カリウムを主体とするアルカリ水溶液からなる電解液とを有し、電池を構成した後の電池中の電解液における水酸化カリウムと水の重量濃度%比が、36.0:64.0から42.0:58.0である。

1...金属ケース
2...正極合剤
3...セパレータ
4...負極
5...樹脂封入体
6...負極集電体
7...底板



【特許請求の範囲】

【請求項1】無汞化亜鉛を活物質とする負極と、二酸化マンガンを活物質とする正極と、水酸化カリウムを主体とするアルカリ水溶液からなる電解液とを有し、電池を構成した後の電池中の電解液における水酸化カリウムと水の重量濃度%比が、36.0:64.0から42.0:58.0であるアルカリ電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はアルカリ電池に関するもので、詳しくは水酸化カリウムを主体とするアルカリ電解液の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】アルカリ電池の重要な特性の一つである保存特性を確保するために、各種の条件を考慮して、今日では一般的にアルカリ電池製造時のアルカリ電解液として30～40重量%の水酸化カリウム水溶液が用いられている。（例えば特公平3-66781号公報）

【0003】

【発明が解決しようとする課題】アルカリ電池の負極活物質である亜鉛は、保存によりその表面が酸化され不動態化するため、電池を保存した後の放電特性が低下してしまう。このため亜鉛の不動態化を抑制し電池の保存特性を確保するために、一般的には製造時のアルカリ電解液として30～40重量%の水酸化カリウム水溶液と、亜鉛表面を水銀でアマルガム化した汞化亜鉛粉末が用いられていた。しかしながら昨今、環境保全運動が高まるなかで、電池の負極である亜鉛粉末に含まれる水銀を無くすることが必要であった。亜鉛の不動態化を抑制する作用を持つ水銀を亜鉛粉末から取り除くと、亜鉛粉末が不動態化を起し、電池の保存特性が劣化する現象が生じた。

【0004】本発明は、電池を構成した後の電池中のアルカリ電解液である水酸化カリウム水溶液の濃度を規制することによって、保存後にも優れた放電特性を有する

アルカリ電池を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、無汞化亜鉛を活物質とする負極と、二酸化マンガンを活物質とする正極と、水酸化カリウムを主体とするアルカリ水溶液からなる電解液とを有し、電池を構成した後の電池中の電解液における水酸化カリウムと水の重量濃度%比が、36.0:64.0から42.0:58.0とするものである。

【0006】

【作用】本発明は電池を構成した後の電池中のアルカリ電解液である水酸化カリウム濃度を規制することによって、電池を保存した後の放電特性の劣化を改良するものである。

【0007】優れた放電特性を得るためには、比電導度の高いアルカリ電解液を用いることが重要である。電解液として水酸化カリウム水溶液を用いた場合では、そのアルカリ濃度が約30重量%のときに最も高い比電導度を示し、それ以上のアルカリ濃度でも、それ以下のアルカリ濃度でも比電導度は低くなる。従って、アルカリ電池に用いる水酸化カリウム水溶液濃度は、その比電導度が最も高くなるアルカリ濃度である約30重量%にすることが放電特性上最適である。一方、電池の保存特性を確保するためには、亜鉛の不動態化を抑制することが必要である。それには、最も高い比電導度を持つアルカリ濃度よりさらに高いアルカリ濃度にするにより亜鉛の不動態化を抑制することが必要である。この様に放電特性と保存特性のそれぞれに最適な水酸化カリウム水溶液濃度は異なり両特性を満たすことが重要である。

【0008】また、アルカリ電解液は、正極活物質である二酸化マンガンをゲル化剤であるポリアクリル酸などにより、イオン吸着および中和されることでアルカリ濃度が低下する。たとえば、（表1）に示すように、

【0009】

【表1】

電解二酸化マンガ添加による、水酸化カリウム濃度

| 添 加 量 ・ (g) | 無 添 加 | 150g | 200g | 300g |
|--------------------|-------|------|------|------|
| 水酸化カリウム濃度 (重量%) | 35.0 | 32.5 | 31.1 | 30.3 |

*水酸化カリウム水溶液100gに対する添加量

【0010】一定量の水酸化カリウム水溶液に電解二酸化マンガンを添加した後の水溶液の水酸化カリウム濃度を分析すると、電解二酸化マンガ添加量が多い程、水酸化カリウム濃度の低下が大きいことが分かる。これは、電池を構成した後の水酸化カリウム水溶液濃度が低濃度側に変化することを示すものであり、電池を構成した後の電池中のアルカリ電解液濃度は、電池を構成する

時の電解液量と二酸化マンガゲル化剤等の電解液濃度を低下させる物質の量によって決定されることが分かる。このため、電池を構成する前の電解液濃度を規制するよりも、構成後のアルカリ濃度を規制する方がより電池の特性を確保するうえでも有効であることが分かる。

【0011】従来から一般的に製造時のアルカリ電解液として、30～40重量%の水酸化カリウム水溶液が用

いられているが、上述したように電池を構成した後の水酸化カリウム濃度は低下するため、そのアルカリ濃度の上限は36.0重量%未満である。負極亜鉛として水銀を添加した亜鉛粉末を用いていた場合には、製造時のアルカリ電解液として30～40重量%の水酸化カリウム水溶液を用いても、亜鉛粉末の不動態化を水銀が抑制するため、十分な保存特性を確保することが出来ていたが、無汞化亜鉛では保存特性が劣化してしまう。このため、電池を構成した後のアルカリ電解液濃度を鋭意検討の結果、その水酸化カリウム濃度が36.0重量%以上であると、亜鉛粉末の不動態化が抑制され優れた保存特性を有することが分かった。

【0012】一方、水酸化カリウム濃度を42.0重量%より高くすると、電解液の比電導度が低くなり、アルカリ電池の特長であるカメラ、ストロボ放電特性が低下するため好ましくない。

【0013】

【実施例】図1は本発明の実施例に用いた円筒形アルカリ電池LR6の半断面図である。

【0014】金属ケース1に二酸化マンガと黒鉛材からなる正極合剤2を入れセパレータ3を挿入した後、ゲル状負極4をセパレータ3内に注入する。樹脂封口体5と底板7を一体とした負極集電体6をゲル状負極に差しこみ素電池を形成する。

【0015】電解液に酸化亜鉛を添加した水酸化カリウム水溶液を用いて、電池を構成した後の電池中の水酸化カリウム電解液濃度を32.0, 34.0, 36.0, 38.0, 40.0, 42.0, 44.0重量%まで変化させた単3形アルカリ電池を作成し、初度と60℃1ヶ月保存電池において3.9Ω連続放電試験（終止電圧0.9V）を行った。この試験結果を（表2）に示した。

【0016】

【表2】

3.9Ω連続放電試験（終止電圧0.9V）

| アルカリ濃度 | 32.0 | 34.0 | 36.0 | 38.0 | 40.0 | 42.0 | 44.0 |
|--------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| 初度 | 分 354 349 351 | 分 352 350 353 | 分 352 347 350 | 分 350 346 348 | 分 351 350 348 | 分 347 345 350 | 分 346 345 345 |
| 平均 | 351 (100) | 352 (101) | 350 (100) | 348 (99) | 349 (100) | 347 (99) | 345 (99) |
| 60℃1ヶ月 | 分 191 190 199 | 分 247 236 238 | 分 310 315 320 | 分 335 330 332 | 分 336 334 333 | 分 337 336 334 | 分 335 333 335 |
| 平均 | 193 (61) | 240 (76) | 315 (100) | 332 (105) | 334 (106) | 336 (107) | 334 (106) |

【0017】このように電池を構成した後のアルカリ濃度が36.0重量%以上であれば保存特性が優れることが分った。

【0018】次に上記で作成された単3形アルカリ電池を初度と60℃1ヶ月保存電池において1.8Ω（15

秒ON／45秒OFF）間欠放電試験（終止電圧0.9V）を行った。この試験結果を（表3）に示した。

【0019】

【表3】

1. 8Ω (15秒ON/45秒OFF) 間欠放電試験 (終止電圧 0.9V)

| 7分間 | 32.0 | 34.0 | 36.0 | 38.0 | 40.0 | 42.0 | 44.0 |
|--------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|
| 初度 | 588 | 580 | 570 | 560 | 555 | 545 | 538 |
| | 585 | 583 | 560 | 565 | 550 | 548 | 533 |
| | 590 | 575 | 557 | 555 | 552 | 550 | 530 |
| 平均 | 588 | 579 | 562 | 560 | 552 | 548 | 534 |
| | (105) | (103) | (100) | (100) | (98) | (98) | (95) |
| 60℃1ヶ月 | 438 | 435 | 430 | 420 | 420 | 404 | 395 |
| | 440 | 440 | 420 | 418 | 410 | 410 | 398 |
| | 444 | 435 | 413 | 410 | 410 | 405 | 395 |
| 平均 | 441 | 437 | 421 | 416 | 413 | 406 | 396 |
| | (105) | (104) | (100) | (99) | (98) | (96) | (94) |

【0020】この結果より、電池を構成した後のアルカリ濃度が42.0重量%以下であれば、保存特性が優れた36.0重量%とほぼ同等の放電性能が得られることが分かった。

【0021】このように、電池を構成した後の電池中の水酸化カリウム濃度を36.0重量%から42.0重量%にすることで、優れた保存特性を確保することができる。電解液はその電解液組成が水酸化カリウムを主体としたものであって、ナトリウム、リチウム等のアルカリ金属イオンや酸化亜鉛等を添加することにより亜鉛イオンを含んでいても、上述した同様の保存特性に優れる効果が得られることが分かった。

【0022】

【発明の効果】以上述べたように、本発明を用いること

により電池の保存特性の劣化を改良し、安定した保存特性と放電特性を有するアルカリ電池を提供することができる。

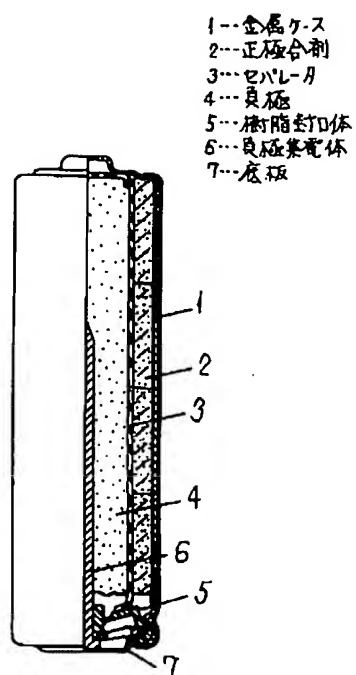
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例における単3型アルカリ電池LR6の縦断面図

【符号の説明】

- 1 金属ケース
- 2 正極合剤
- 3 セパレータ
- 4 負極
- 5 樹脂封口体
- 6 負極集電体
- 7 底板

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 浅岡 準一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内